

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **11-158266**
 (43)Date of publication of application : **15.06.1999**

(51)Int.CI. C08G 69/10
 C08G 69/48
 C08G 73/00
 C08J 3/24

(21)Application number : **09-326473**
 (22)Date of filing : **27.11.1997**

(71)Applicant : **MITSUI CHEM INC**
 (72)Inventor : **NAGATOMO AKINORI
 WADA MASARU
 SUKEGAWA MAKOTO**

(54) PRODUCTION OF CROSSLINKED POLYSUCCINIMIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a crosslinked polysuccinimide as a precursor for a crosslinked polyaspartic acid resin having both high water absorptivity and (bio)degradability in excellent productivity and good operability by simultaneously adding a dispersant and a crosslinking agent to a solution prepared by dissolving a polysuccinimide in a good solvent and subjecting the resultant mixture in the state of a dispersion to a crosslinking reaction.

SOLUTION: The polysuccinimide used is the one having a weight-average molecular weight of 10,000 or above. The good solvent used is, for example, N,N-dimethylformamide. The dispersant used is a poor solvent, for example, water or methanol. Its amount of use is 0.5-10 times the weight of the good solvent used. The crosslinking agent is not particularly limited so far as it is a polyfunctional compound reactive with an imide ring. It is exemplified by a polyamine (e.g. hydrazine) or a protein-constituting amino acid (e.g. lysine). Its amount of use is desirably 0.1-30 mol.% based on the monomer units of the main chain of the polysuccinimide. The crosslinking temperature is -10 to 200°C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] **13.07.2001**

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-158266
(43)Date of publication of application : 15.06.1999

(51)Int.Cl. C08G 69/10
C08G 69/48
C08G 73/00
C08J 3/24

(21)Application number : 09-326473 (71)Applicant : MITSUI CHEM INC
(22)Date of filing : 27.11.1997 (72)Inventor : NAGATOMO AKINORI
WADA MASARU
SUKEGAWA MAKOTO

(54) PRODUCTION OF CROSSLINKED POLYSUCCINIMIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a crosslinked polysuccinimide as a precursor for a crosslinked polyaspartic acid resin having both high water absorptivity and (bio)degradability in excellent productivity and good operability by simultaneously adding a dispersant and a crosslinking agent to a solution prepared by dissolving a polysuccinimide in a good solvent and subjecting the resultant mixture in the state of a dispersion to a crosslinking reaction.

SOLUTION: The polysuccinimide used is the one having a weight-average molecular weight of 10,000 or above. The good solvent used is, for example, N,N-dimethylformamide. The dispersant used is a poor solvent, for example, water or methanol. Its amount of use is 0.5-10 times the weight of the good solvent used. The crosslinking agent is not particularly limited so far as it is a polyfunctional compound reactive with an imide ring. It is exemplified by a polyamine (e.g. hydrazine) or a protein-constituting amino acid (e.g. lysine). Its amount of use is desirably 0.1-30 mol.% based on the monomer units of the main chain of the polysuccinimide. The crosslinking temperature is -10 to 200° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-158266

(43)公開日 平成11年(1999)6月15日

(51) Int.Cl.⁶ 譲別記号
 C 0 8 G 69/10 F I
 69/48
 73/00
 C 0 8 J 3/24 C F G

C 0 8 G 69/10
 69/48
 73/00
 C 0 8 J 3/24 C F G Z

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全9頁)

(21)出願番号 特願平9-326473

(22)出願日 平成9年(1997)11月27日

(71)出願人 000005887
 三井化学株式会社
 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
 (72)発明者 長友 昭彦
 福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井化学
 株式会社内
 (72)発明者 和田 勝
 福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井化学
 株式会社内
 (72)発明者 助川 誠
 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
 化学株式会社内

(54)【発明の名称】架橋ポリコハク酸イミドの製造方法

(57)【要約】

【課題】高い吸水能を有する架橋ポリアスパラギン酸系樹脂の前駆体等として有用な架橋ポリコハク酸イミドを、高い生産性、優れた操作性で提供すること。

【解決手段】ポリコハク酸イミドを良溶媒に溶解した溶液に、分散剤及び架橋剤を同時に添加し、分散状態にさせつつ架橋反応を行う事を特徴とする、架橋ポリコハク酸イミドの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリコハク酸イミドを良溶媒に溶解した溶液に、分散剤及び架橋剤を同時に添加し、分散状態にさせつつ架橋反応を行う事を特徴とする、架橋ポリコハク酸イミドの製造方法。

【請求項2】ポリコハク酸イミドを良溶媒に溶解した溶液に、架橋剤と分散剤とをあらかじめ混合した溶液を添加し、分散状態にさせつつ架橋反応を行う事を特徴とする、請求項1記載の架橋ポリコハク酸イミドの製造方法。

【請求項3】ポリコハク酸イミドを良溶媒に溶解した溶液に、分散剤と架橋剤を別々の装入口から同時に添加し、分散状態にさせつつ架橋反応を行う事を特徴とする請求項1記載の架橋ポリコハク酸イミドの製造方法。

【請求項4】架橋剤がポリアミンである、請求項1～3記載の架橋ポリコハク酸イミドの製造方法。

【請求項5】分散剤が、ポリコハク酸イミドの良溶媒である、請求項1～4記載の架橋ポリコハク酸イミドの製造方法。

【請求項6】架橋剤がリジン、オルニチン、シスチン、およびそれらのエステルまたは塩からなる群から選択された少なくとも1種である請求項1～5記載の架橋ポリコハク酸イミドの製造方法。

【請求項7】良溶媒がN、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1、3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、スルホラン、ジメチルスルホキシドから成る群から選択される少なくとも1種である請求項1～6記載の架橋ポリコハク酸イミドの製造方法。

【請求項8】請求項1～7のいずれかに記載の製造方法により製造された架橋ポリコハク酸イミド。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、架橋ポリコハク酸イミドの製造方法に関する。本発明に係わる架橋ポリコハク酸イミドの製造方法は、特に、分解性及び／又は生分解性を有する吸水性樹脂等を提供できる点で有用である。本発明に係わる架橋ポリコハク酸イミドの製造方法は、より詳細には、分解性及び／又は生分解性に優れ、且つ、高吸水能を有する架橋ポリアスパラギン酸系樹脂の前駆体等として有用な架橋ポリコハク酸イミドを優れた生産性で提供できる点で有用である。

【0002】

【従来の技術】【吸水性樹脂の技術的背景】吸水性樹脂は、自重の数十倍から数千倍の水を吸収できる樹脂であり、生理用品、紙おむつ、母乳パット、使い捨て雑巾等の衛生用品、創傷保護用ドレッシング材、医療用アンダーパット、パップ剤等の医療用品、ペット用シート、携帯用トイレ、ゲル芳香剤、ゲル消臭剤、吸汗性繊維、使い捨てカイロ等の生活用品、シャンプー、セット用ジェ

ル剤、保湿剤等のトイレタリー用品、農・園芸用の保水材、切り花の延命材、フローラルフォーム（切り花の固定化材）、育苗用苗床、水耕栽培、植生シート、種子テープ、流体播種、結露防止用農業用シート等の農・園芸用品、食品用トレー用鮮度保持材、ドリップ吸収性シート等の食品包装材、保冷材、生鮮野菜運搬用吸水性シート等の運搬用資材、結露防止用建築材料、土木・建築用のシーリング材、シールド工法の逸泥防止剤、コンクリート混和剤、ガスケット・パッキング等の土木建築資材、光ファイバー等の電子機器のシール材、通信ケーブル用止水材、インクジェット用記録紙等の電気機器関連資材、汚泥凝固剤、ガソリン、油類の脱水、水分除去剤等の水処理剤、捺染用のり、水膨潤性玩具、人工雪等の幅広い分野に使用されている。また、その薬品徐放性を利用して、徐放性肥料、徐放性農薬、徐放性薬剤等の用途にも期待されている。さらに、その親水性を利用して湿度調整材、電荷保持性を利用して帯電防止剤等への利用も期待される

【0003】この様な用途に使用されている吸水性樹脂の具体例としては、例えば、架橋ポリアクリル酸部分中和物（特開昭55-84304号、米国特許4,625,001号）、澱粉-アクリロニトリル共重合体の部分加水分解物（特開昭46-43995号）、澱粉-アクリル酸グラフト共重合体（特開昭51-125468号）、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体の加水分解物（特開昭52-14689号）、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸とアクリル酸の共重合架橋物（欧州特許0068189号）、カチオン性モノマーの架橋体（米国特許4,906,717号）、架橋イソブチレン-無水マレイン酸共重合体（米国特許4,389,513号）等を挙げることが出来る。しかしながら、これらの先行技術により製造された吸水性樹脂組成物は分解性を有しないため、使用後の廃棄物処理が重大な問題となる。

【0004】我が国では現在、吸水性樹脂の廃棄は、主に焼却処理と埋立処理により行われている。例えば使用後の使い捨て衛生材料（紙おむつ、生理用品等）や、開梱後に不要になった包装材等の廃棄が挙げられる。焼却処理の問題点として、吸水性樹脂廃棄物を焼却する際に発生する熱による焼却炉の炉材の損傷のみならず、発生する炭酸ガスや含硫化合物、含窒素化合物が、地球温暖化や酸性雨の原因となったり、炉内の焼却温度の上昇を阻害することによりダイオキシンの生成を惹起する事などが指摘されており、地球環境に及ぼす負荷が大きい。また、埋立処理の問題点としては、これら吸水性樹脂廃棄物は嵩高く、腐りにくい埋設物のため、埋立地の地盤が安定しないのみならず、埋立に適した用地の確保が困難となってきた事、更にはバイオハザード（例えば、一旦感染してしまうと治療に困難を極める疾病的病原体（HIV、MRSA、O-157、B型／C型肝炎等）

ルス、エボラ出血熱、クロイツフェルト-ヤコブ病や狂牛病を発病させるブリオン等)) が混入し得る糞便、体液、血液等を吸収させた使い捨て衛生材料(紙おむつ、生理用品等)を滅菌処理することなくそのまま埋立ることの危険性が指摘されている。また、使用済みの使い捨て衛生材料(紙おむつ、生理用品等)から樹脂を回収して再生、リサイクルしようとすれば膨大な費用を要する。この様に、上記先行技術により製造された吸水性樹脂組成物は、分解性又は生分解性を有さず、水中や土壤中では半永久的に存在するので、廃棄物処理や環境保全を考慮すると重大な問題を内在している。

【0005】農・園芸用保水材として架橋ポリアクリル酸系樹脂を使用した場合、土壤中でCaイオン等の多価イオンとコンプレックスを形成し、不溶性の層を形成するとの報告がある(松本ら、高分子、42巻、8月号、1993年)。しかしながらこの様な層は、それ自体の毒性は低いと言われてはいるが、自然界には本来存在しないものであり、この様な樹脂が土壤中に蓄積する事による、生態系への影響は不明であり、十分に精査する必要があると考えられる。同様に非イオン生の樹脂の場合にはコンプレックスは形成しないが、分解性がないため土壤に蓄積する可能性があり、やはり生態系への影響が不明であり、十分に精査する必要がある。また、これらの樹脂は、原料として生物に対して毒性のある単量体を使用しているので、重合生成物中には未反応の単量体やオリゴマーが残存している。従って、樹脂製品の用途によっては、樹脂製品から未反応の単量体やオリゴマーを除去する必要があるが、この精製操作は、高いコストを要し、場合によっては困難を極める。

【0006】[生分解性を有する吸水性樹脂の技術的背景]近年、「地球にやさしい素材」として生分解性ポリマーが注目を集めてきた。特に、生分解性と吸水性を併せ持つポリマーは、上記した吸水性樹脂の廃棄物に関する問題を解決する切り札として注目されたが、以下に述べるように、必ずしも期待に応えるものではなかった。具体例としては、例えば、ポリエチレンオキシド架橋体(特開平6-157795号)、ポリビニルアルコール架橋体、カルボキシメチルセルロース架橋体(米国特許4,650,716号)、アルギン酸架橋体、澱粉架橋体、ポリアミノ酸架橋体等を挙げることができる。しかしながら、ポリエチレンオキシド架橋体やポリビニルアルコール架橋体は、吸水能が低い。また、カルボキシメチルセルロース架橋体、アルギン酸架橋体、澱粉架橋体等の糖類架橋体は、その分子内に強固な水素結合を多く含むため、分子間、ポリマー間の相互作用が強く、そのため分子鎖が広く聞くことができず、吸水能が低い。これらのポリマーは吸水能が低いため、特に、高吸水能を要求される製品(例えば生鮮食品の鮮度保持材、紙おむつ、生理用品、使い捨て雑巾、ペーパータオル等)の素材としては適当ではないという問題がある。また、これ

らのポリマーの多くは、ポリマーを生分解する微生物が、特殊な菌株に限定されているので、埋立地等の一般的な条件の生育環境(温度、pH、嫌気性/好気性、光の強度、光の波長等)においては生分解の速度が非常に遅く、また、ポリマーの分子量が大きいと生分解の速度がさらに遅くなるという問題がある。

【0007】ポリアミノ酸を架橋して得られる樹脂は生分解性を有するために地球環境にやさしく、また生体内に吸収されても酵素により消化吸収され、しかも生体内で抗原性を示さず、分解生成物も毒性が低いか又は無い事が明らかにされており、人に対してもやさしい素材である。具体的な例としては、例えば、ポリーアーグルタミン酸にγ線を照射して高吸水能を有する樹脂を製造する方法(国岡ら;高分子論文集・50巻・10号・755頁~(1993年))が挙げられる。しかしながら、工業的観点からは、この技術に用いる¹⁰Cの照射設備は、放射線の遮蔽を行うには大がかりな設備が必要であり、その管理にも充分な配慮が必要であるため現実的ではない。また、出発物質であるポリグルタミン酸が高価である事も問題である。ポリアミノ酸を架橋して得られる吸水性樹脂のその他の例としては、酸性アミノ酸を架橋させてハイドロゲルを得る方法(Akamatsuら;米国特許第3,948,863号・特公昭52-41309号、岩月ら;特開平5-279416号)、架橋アミノ酸樹脂を吸水性樹脂とする方法(Sikesら;特表平6-506244号・米国特許第5,247,068号・同第5,284,936号、鈴木ら;特開平7-309943号等)が挙げられる。しかしながら、これらの吸水性樹脂は吸水能が必ずしも十分なものではなく、実用的ではなかった。

【0008】本発明者らは、既に、特開平7-224163号において、ポリコハク酸イミドを架橋剤と反応させ、その反応液がゲル化する前に反応を終了する事により架橋ポリコハク酸イミドを得た後、残りのイミド環を加水分解し、塩水吸水能の高い架橋ポリアスパラギン酸系吸水性樹脂を製造する技術について開示した。また、本発明者らは、特開平9-169840号において、ポリコハク酸イミドを部分的に架橋した後、架橋ポリコハク酸イミドを単離することなく、該反応液にアルカリ水溶液を添加して残りのイミド環を加水分解することにより、塩水吸水能の高い架橋ポリアスパラギン酸系吸水性樹脂を製造する技術について開示した。本発明者らが開示したこれらの発明は、新規性、進歩性、及び産業上利用可能性の観点から極めて有意義なものである。

【0009】しかしながら、特開平7-224163号、特開平9-169840号に開示した方法においては、工程を充分に管理しないと架橋が充分に進行せず、高い吸水能を有する吸水性樹脂が得られないことがあった。また、工程を充分に管理しないと架橋反応時に反応液全体が固化し攪拌が困難となることがあった。この様

に架橋ポリアスパラギン酸系吸水性樹脂は非常に有用ではあるが、その中間体である架橋ポリコハク酸イミドの製造工程管理上、改善の余地があった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明においては、上記のような従来技術の問題点に鑑み、本発明者らが既に開示している発明の技術的な思想を発展させることにより、優れた吸水性および吸水速度を有する（生）分解性吸水性樹脂等、特に架橋ポリアスパラギン酸系吸水性樹脂の前駆体等として有用な架橋ポリコハク酸イミドを、簡便な操作により高い生産性で製造する方法を提供することを課題とした。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、ポリコハク酸イミドに分散剤と架橋剤とを同時に添加し、分散状態にさせつつ架橋反応する事により、優れた吸水能および吸水速度を有する（生）分解性吸水性樹脂等、特に架橋ポリアスパラギン酸系吸水性樹脂の前駆体等として有用な架橋ポリコハク酸イミドを高い生産性で製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、ポリコハク酸イミドを良溶媒に溶解した溶液に、分散剤と架橋剤を同時に添加し、分散させつつ架橋反応を行う事を特徴とする、架橋ポリコハク酸イミドの製造方法である。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明において用いられるポリコハク酸イミドの製造方法は、特に限定されない。ポリコハク酸イミドの製造方法の具体例としては、例えば、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサエティー（J. Amer. Chem. Soc.）80巻、3361頁～（1958年）に記載されている製造方法を挙げることが出来る。即ち、アスパラギン酸をリン酸の存在下で150℃～200℃に加熱し、脱水縮合することにより製造できる。

【0013】本発明において用いられるポリコハク酸イミドの分子量（重量平均分子量）は特に限定されないが、一般的には高い方が保水材としての能力が高くなり好ましい。選択する架橋剤にもよるが、高い重量平均分子量のポリコハク酸イミドを使用した方が、高い吸水能を有した樹脂が得られ、通常、重量平均分子量1万以上のものが用いられる。

【0014】本発明において用いられるポリコハク酸イミドは、線状構造を有するものであっても、分岐状構造を有するものであっても構わない。また、部分的にアミド結合を含んでいてもよい。更に、主鎖基本骨格に、アスパラギン酸以外のアミノ酸誘導体との結合を含んでいてもよい（即ち、コポリマーであってもよい）。アスパラギン酸以外のアミノ酸誘導体としては、例えばグリシン、アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン、セリ

ン、トレオニン、アスパラギン、グルタミン、グルタミン酸、リジン、オルニチン、システイン、シスチン、メチオニン、プロリン、ヒドロキシプロリン、アルギニン等の脂肪族α-アミノ酸、チロシン、フェニルアラニン、トリプトファン、ヒスチジン等の芳香族α-アミノ酸、これらα-アミノ酸の側鎖官能基が置換されたもの、β-アラニン、γ-アミノ酪酸等のアミノカルボン酸、グリシルーグリシン、アスパルチル-フェニルアラニン等のジペプチド（二量体）、グルタチオン等のトリペプチド（三量体）等が挙げられる。これらのアミノ酸誘導体は光学活性体（L体、D体）でも、ラセミ体でもよい。また、これらの結合は、ランダムに存在して（ランダムコポリマー）も、ブロック的に存在して（ブロックコポリマー）もよい。

【0015】本発明において用いられる良溶媒は、ポリコハク酸イミドを実質的に完全に溶解できる有機溶媒を意味する。具体例としては、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ヒドロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジエチル-2-イミダゾリジノン等のアミド系有機溶媒、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の含硫有機溶媒が挙げられる。これらの溶媒は単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。良溶媒の使用量は特に限定されず、溶媒の種類によって異なるが、通常ポリコハク酸イミドに対して2重量倍～100重量倍が使用される。

【0016】本発明において用いられる分散剤は特に限定されないが、ポリコハク酸イミドの良溶媒を用いることが好ましい。本発明において用いられる良溶媒とは、ポリコハク酸イミドを実質的に完全には溶解できない有機溶媒および水を包含する。具体例としては、水、メタノール、エタノール、プロパンノール、イソブロパノール、ブタノール、ベンタノール、ヘキサノール、オクタノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール等のアルコール類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ブロピレングリコール等のグリコール類およびそのエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテル、メチル-ter-ブチルエーテル、ジフェニルエーテル等のエーテル類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類、石油エーテル、ベンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、メシチレン、クメン、シメン、デカリン等の炭化水素、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、ジブロモエタン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、ブロモベンゼン、o-ジクロロベンゼン、p-ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素、その他アニソール、クレゾール等が挙げられる。これらは単独で用いても2種以上を混合して用いても良い。これらの良溶媒の

使用量は特に限定されないが、通常、ポリコハク酸イミドを溶解するのに用いた良溶媒に対して0.5重量倍～10重量倍が使用される。貧溶媒が少なすぎた場合には、ポリコハク酸イミドが分散状態とならず、架橋反応中にゲル化する可能性がある。

【0017】本発明において使用される架橋剤は、イミド環と反応し得る多官能化合物であれば、特に限定されない。具体例としては、例えばポリアミン、ポリチオールを挙げることができる。より詳細なポリアミンの具体例としては、ヒドラジン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、1,4-ブタンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、テトラデカメチレンジアミン、テトラアミノメタン、1-アミノ-2,2-ビス(アミノメチル)ブタン、ジエチレントリアミン、トリエチレントリアミン等の脂肪族ポリアミン、ノルボルネンジアミン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、1,3,5-トリアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン等の脂環式ポリアミン、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、キシリレンジアミン等の芳香族ポリアミン、リジン、シスチン、オルニチンに代表されるタンパク質構成アミノ酸またはそれらの塩、エステル類、N δ -(2-アミノ-2-カルボキシエチル)オルニチン、N δ -(2-アミノ-2-カルボキシエチル)リジン、O-(2-アミノ-3-ヒドロキシプロピル)ホモセリン、キヌレニン、 α 、 β -ジアミノコハク酸、 α 、 ϵ -ジアミノピメリン酸、2,6-ジアミノ-7-ヒドロキシアゼライン酸、イソリジン、3,5-ジアミノヘキサン酸、 α 、 γ -ジアミノ酪酸、ジェンコール酸、シスタチオニン、シスチジスルホキシド、 α 、 ϵ -ジアミノ- β -ヒドロキシピメリン酸、ハイブシン、 γ -ヒドロキシオルニチン、 α -ヒドロキシリジン、ランチオニン、リジノノルロイシン、リゾビトキシン、ロゼアニン等のタンパク質構成アミノ酸以外のアミノ酸またはそれらの塩、エステル類、リジントリアミン等のアミノ酸誘導体、シスチン、シスタミン等のアミノ基含有化合物がジスルフィド結合により結合して生成するポリアミンが挙げられる。また、これらのポリアミンが塩酸塩、硫酸塩、臭化水素塩等の鉱酸塩、p-トルエンスルホン酸塩、酢酸塩等の有機酸の塩として存在する場合には、予めその鉱酸塩あるいは有機酸の塩を中和して用いれば良い。更に、ポリアミン類としてアミノ酸類を用いる場合には、アミノ酸の構造上、カルボキシル基とアミノ基は分子内で塩を形成しているため、架橋剤として用いるには分子内塩を解離させる必要がある。そこで、ポリアミンとして上記アミノ酸類を用いる場合には、塩基を添加してカルボキシル基をカルボン酸塩として中和し、アミノ基をフリーの形にして用いる。中和に使用される塩基

は特に限定されないが、通常は水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等のアルカリ金属炭酸水素塩、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリエタノールアミン、ピリジン、N-メチルモルホリン、ピコリン等の有機アミンが用いられる。

【0018】一方、ポリチオールの具体例としては、

1,2-エタンジチオール、1,3-ブロバンジチオール、1,4-ブタンジチオール、1,6-ヘキサンジチオール、ペンタエリスリチオール等の脂肪族ポリチオール、シクロヘキサンジチオール等の脂環式ポリチオール、キシリレンジチオール、ベンゼンジチオール、トルエンジチオール等の芳香族ポリチオール、トリメチロールプロパントリス(チオグリコレート)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカブトプロピオネート)ペンタエリスリトールテトラキス(チオグリコレート)等が挙げられる。これらの中では、臭気が少なく、ポリコハク酸イミドのイミド環との反応性が高いポリアミンが好ましい。更に、リジン、オルニチン、シスチン等のタンパク質構成アミノ酸またはその塩、エステル等の誘導体、 α -ヒドロキシリジン、 γ -ヒドロキシオルニチン、 α 、 γ -ジアミノ酪酸等のタンパク質構成アミノ酸以外のアミノ酸またはそれらの塩、エステル等の誘導体、リジントリアミン等のアミノ酸誘導体、シスタミン等を用いた場合には、得られる吸水性樹脂等の分解および/または生分解後も、生体、環境に安全であり好ましい。中でも、安価で入手も容易なリジンオルニチン、シスチンまたはそれらの塩、エステル等の誘導体が特に好ましい。これらは、単独で用いても2種以上混合しても良い。

【0019】本発明において使用される架橋剤の量は特に限定されず、目的とする架橋度により適宜選択することができる。ここで、架橋度とは、ポリマー主鎖に対する架橋部分の割合を意味する。また、架橋剤の種類(官能基の数、官能基間の長さ)、ポリコハク酸イミドの分子量、目的とする用途によって異なるが、一般的には架橋剤の使用量が多すぎると架橋度が高くなり、例えば吸水性樹脂とした場合の吸水能が低下する。一方、架橋剤の使用量が少なすぎると架橋度が低くなり、吸水性樹脂とした場合、水溶性となり吸水性を示さなくなる。そこで本発明において、架橋反応に使用する架橋剤の使用量は、通常、ポリコハク酸イミド主鎖の単量体単位に対して0.1～3.0モル%程度が用いられる。

【0020】本発明においては、ポリコハク酸イミドを良溶媒に溶解した溶液に対して、架橋剤と分散剤を同時に添加し、反応系を分散状態にさせつつ架橋反応を開始する。架橋剤と分散剤は、それぞれ別の装入口から同時に、また、両者を予め混合または溶解後、一つの装入口より添加しても良い。また、架橋剤を適當な有機溶媒ま

たは水に溶解させた後、上記方法と同様に添加しても構わない。ここで適当な有機溶媒とは、実質的に架橋剤を完全に溶解できるものであれば特に限定されない。また、その使用量も特に限定されない。架橋剤と分散剤を同時に添加する際の添加速度は特に限定されないが、通常は、10分～3時間かけて滴下装入する。例えば一括添加の場合のように、添加速度が著しく速い場合は、反応系の発熱が大きいだけでなく、良好な分散状態が得られない。また、これ以上時間をかけると生産性が低下してしまう。

【0021】本発明においては、架橋反応時に、必要に応じて触媒を使用してもよい。触媒の具体例としては、一般的には塩基触媒が用いられる。例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウムなどのアルカリ金属炭酸塩、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等のアルカリ金属炭酸水素塩、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム等のアルカリ金属酢酸塩、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブロピルアミン、トリブチルアミン、トリベンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリエタノールアミン、トリブロパノールアミン、トリブタノールアミン、トリベンタノールアミン、トリヘキサノールアミン、N-メチルモルホリン、ピリジン、キノリン、ピコリン等の3級アミン等を挙げることができる。

【0022】本発明において、架橋反応時の反応温度は特に限定されない。架橋剤の反応性、触媒の有無、ポリコハク酸イミドの分子量等によっても異なるが、通常、-10℃～200℃で行われ、10～80℃が好ましい。

【0023】架橋反応により得られた架橋ポリコハク酸イミドは、そのまま樹脂として使用してもよいし、残存イミド環を加水分解して「架橋ポリアスパラギン酸系樹脂」としてもよい。また、ペンドント基を導入して「架橋ポリコハク酸イミド誘導体」としてもよい。ここで、「ペンドント基」とは、ポリコハク酸イミドのイミド環と反応し得る官能基を有した化合物がイミド環を開環し、ポリコハク酸イミド主鎖に対して「ぶら下がった」状態にあるものを意味する。

【0024】得られた架橋ポリコハク酸イミドは、反応液のまま次工程のペンドント基導入反応及び/または加水分解行程に進んでもよいし、固液分離操作により溶媒を分離して、架橋ポリコハク酸イミドとして取り出し、用いても構わない。架橋ポリコハク酸イミドと溶媒の固液分離操作としては、化学一般に用いられる方法を用いることができる。例えば、濾過、デカンテーション、遠心分離等が挙げられる。得られる架橋ポリコハク酸イミドは溶媒が付着したウェット・ケーキのまま次行程に用いてもよいし、乾燥して溶媒を除いた状態で次行程に用いてもよい。

【0025】本発明に係る架橋ポリコハク酸イミドの乾燥方法は特に限定されず、例えば、熱風乾燥、特定蒸気での乾燥、マイクロ波乾燥、減圧乾燥、ドラムドライヤー乾燥、ナウタードライヤー乾燥、ミクロンドライヤー乾燥等を挙げることができる。また、乾燥温度は、一般的には20～200℃が採用される。

【0026】乾燥後の架橋ポリコハク酸イミドは、さらに、精製処理、粉碎処理、造粒処理、表面処理等を施してもよい。架橋ポリコハク酸イミドの粒度は特に限定されないが、粒度が大きすぎると次のペンドント基導入反応および/または残存イミド環の加水分解反応等を行なう場合はその反応速度が遅くなるので、1μm～50mmが好ましい。

【0027】架橋ポリコハク酸イミドそのものを使用する場合、使用形態は特に限定されるものではなく、単独でも、他の素材と組み合わせて樹脂等の添加剤等として使用しても良い。例えば、熱可塑性樹脂に混練りして射出成形等にて成形する方法、構成樹脂のモノマーと架橋ポリコハク酸イミド及び必要により開始剤を混合後光又は熱等で重合する方法、樹脂と架橋ポリコハク酸イミドを溶剤に分散させキャストし溶剤を除去する方法、プレポリマーと架橋ポリコハク酸イミドを混合後架橋する方法、ポリマーと架橋ポリコハク酸イミドを混合後架橋する方法等が挙げられる。その成形品としても特に制限されるものではなく、固体物、シート、フィルム、繊維、不織布等、発泡体、ゴム等として使用できる。また、単独で他の素材との複合体として使用しても良い。例えば、パルプや不織布等にはさみサンドイッチ構造にする方法、樹脂シートやフィルムを支持体として多層構造とする方法、樹脂シートにキャストし二層構造とする方法がある。

【0028】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は実施例のみに限定されるものではない。本発明に係る架橋ポリコハク酸イミドは、残存イミド環を加水分解して「架橋ポリアスパラギン酸系樹脂」に、またはペンドント基を導入して「架橋ポリコハク酸イミド誘導体」に誘導し、その吸水性能を評価した。尚、本実施例において、架橋ポリアスパラギン酸系樹脂のおよび架橋重合体の吸水量は、以下のティーバック法にて測定した。

【0029】【ティーバッグ法】

①ティーバックの調製

不織布性のティーバッグ(80mm×50mm)に、予め乾燥状態重量(Wd)を秤量した乾燥状態の吸水性樹脂を充填する。

②浸漬

①で調製した試料、および、吸水性樹脂を充填していないティーバッグ(プランク)を、25℃に維持した大過剰の蒸留水または生理食塩水に1時間浸した。尚、生理

食塩水 (0.9 wt % 塩化ナトリウム水溶液) は、蒸留水と塩化ナトリウムにより調製した。

③秤量

浸漬終了後、浸漬により膨潤した試料、およびブランクを引き上げ、1分間水切りを行い、それぞれ浸漬後試料重量 (Ww) と浸漬後ブランク重量 (Wb) を秤量した。

④吸水量の評価

次式 [式1] により、吸水量 (蒸留水または生理食塩水 [g] / 乾燥樹脂 [1 g]) を評価した。

【0030】

$$[\text{式1}] \quad [\text{吸水量}] = (Ww - Wd - Wb) / Wd$$

【0031】また、吸水速度を比較する指標として、上記同様の操作で蒸留水に対する10分後の吸水量 (W10) を測定し、その1時間後の吸水量 (W60) に対する割合を算出した。尚、樹脂の粒径による吸水速度のバラツキを考慮して、ふるい分けにより、100~500 μm の粒径の樹脂だけを測定に用いた。

【0032】実施例1

2.78 g (0.015 mol) のリジン・モノ塩酸塩 (以下 Lys · HCl) を 1.5 g の蒸留水に溶解し、24.5 wt % NaOH 水溶液 4.08 g (0.025 mol) を添加し中和した。該溶液を、38.8 g のメタノールに溶解した。得られた溶液を、重量平均分子量 9.6 万のポリコハク酸イミド (以下 PSI) 9.71 g (0.10 mol) を 38.8 g の N, N-ジメチルホルムアミド (以下 DMF) に溶解した溶液に 1 hr かけて滴下装入した。その後、25°C で 10 hr 架橋反応し、得られた反応マスを濾過、洗浄して架橋ポリコハク酸イミドの湿体を得た。該湿体を 83.1 g の水及び 116.5 g のメタノールに懸濁させ、24.5 wt % NaOH 水溶液を滴下装入し、25~35°C, pH = 9~11.5 で加水分解を行った。24.5 wt % NaOH の消費量は 13.1 g (0.08 mol) であり、反応完結まで 4 hr を要した。該加水分解マスに塩酸を添加して pH = 7~7.5 に調整し、得られた沈殿をデカンテーションにより取り出した。得られた沈殿に水 20 g を添加してスラリーとし、該スラリーをメタノール 200 g に排出して再沈殿を行った。得られた沈殿を濾過、洗浄、乾燥して架橋ポリアスパラギン酸系樹脂 13.3 g を得た。得られた吸水性樹脂の吸水量は蒸留水に対して 480 倍、生理食塩水に対して 51 倍であった。また、W10 / W60 × 100 = 92.7 % であった。

【0033】実施例2

架橋反応時間を 5 hr にした以外は実施例1と同様な操作を行い、架橋ポリコハク酸イミドの湿体を得た。該湿体を実施例1と同様の加水分解操作を行い、11.1 g の架橋ポリアスパラギン酸系樹脂を得た。得られた吸水性樹脂の吸水量は蒸留水に対して 600 倍、生理食塩水に対して 60 倍であった。また、W10 / W60 × 100 = 90.5 % であった。

0 = 91.1 % であった。

【0034】実施例3

3.70 g (0.020 mol) の Lys · HCl を 2.0 g の蒸留水に溶解し、24.5 wt % NaOH 水溶液 4.90 g (0.030 mol) を添加し中和した。該溶液を、38.8 g のメタノールに溶解した。得られた溶液を、重量平均分子量 9.6 万の PSI 9.71 g (0.1 mol) を 38.8 g の DMF に溶解した溶液に 1 hr かけて滴下装入した。その後、25°C で 1

0 hr 架橋反応し、得られた沈殿を濾過、洗浄して架橋ポリコハク酸イミドの湿体を得た。該湿体を 83.1 g の水及び 116.5 g のメタノールに懸濁させ、13.1 g の 24.5 wt % NaOH 水溶液を 25~35°C, pH = 9~11 の条件で、3 hr かけて滴下装入しながら加水分解を行った。その後、1 hr 熟成し、該加水分解マスに塩酸を添加して pH = 7~7.5 に調整し、得られた沈殿をデカンテーションにより取り出した。得られた沈殿に水 20 g を添加してスラリーとし、該スラリーをメタノール 200 g に排出して再沈殿を行った。得られた沈殿を濾過、洗浄、乾燥して架橋ポリアスパラギン酸系樹脂 14.0 g を得た。得られた吸水性樹脂の吸水量は蒸留水に対して 310 倍、生理食塩水に対して 43 倍であった。また、W10 / W60 × 100 = 93.5 % であった。

【0035】実施例4

2.78 g (0.015 mol) の Lys · HCl を 1.5 g の蒸留水に溶解し、24.5 wt % NaOH 水溶液 4.08 g (0.025 mol) を添加し中和した。該溶液および 12.9 g のメタノールを別々の装入口から、重量平均分子量 9.6 万の PSI 9.71 g (0.1 mol) を 38.8 g の DMF に溶解した溶液に対して 0.5 hr かけて滴下装入した。その後、25.9 g のメタノールを装入して、25°C で 20 hr 架橋反応させた。得られた反応スを濾過、洗浄して架橋ポリコハク酸イミドの湿体を得た。該湿体を 83.1 g の水及び 116.5 g のメタノールに懸濁させ、24.5 wt % NaOH 水溶液を滴下装入し、25~35°C, pH = 9~11.5 で加水分解を行った。pH が一定するまで 3 hr を要し、その後 1 hr 熟成した。該加水分解マスに塩酸を添加して pH = 7~7.5 に調整し、得られた沈殿をデカンテーションにより取り出した。得られた沈殿に水 20 g を添加してスラリーとし、該スラリーをメタノール 200 g に排出して再沈殿を行った。得られた沈殿を濾過、洗浄、乾燥して架橋ポリアスパラギン酸系樹脂 12.7 g を得た。得られた吸水性樹脂の吸水量は蒸留水に対して 580 倍、生理食塩水に対して 60 倍であった。また、W10 / W60 × 100 = 93.5 % であった。

【0036】実施例5

2.78 g (0.015 mol) の Lys · HCl を

1. 5 g の蒸留水に溶解し、24. 5 wt% NaOH 水溶液 4. 08 g (0. 025 mol) を添加し中和した。該溶液を、38. 8 g のメタノールに溶解した。得られた溶液を、重量平均分子量 9. 6 万の PSI 9. 71 g (0. 10 mol) を 38. 8 g の DMF に溶解した溶液に 1 hr かけて滴下装入した。その後、25°C で 10 hr 架橋反応し、得られた反応マスを濾過、洗浄して架橋ポリコハク酸イミドの湿体を得た。該湿体を 116. 5 g のメタノールに懸濁させ、7. 73 g (0. 1 mol) のグリシンと 4. 2 g の NaOH を水 30 g に溶解したグリシン水溶液を滴下装入し、25°C で 24 hr 反応させた。その後、9% 塩酸により反応マスを pH = 7. 5 まで中和し、得られた沈殿を濾過、洗浄、乾燥して、ペンドント基としてグリシン骨格が導入された架橋ポリコハク酸イミド導体 18. 8 g を得た。得られた吸水性樹脂の吸水量は蒸留水に対して 490 倍、生理食塩水に対して 53 倍であった。また、W10/W60 × 100 = 92. 1 % であった。

【0037】実施例 6

Lys·HC1 の代わりに、1. 74 g (0. 02 mol) のヘキサメチレンジアミンを用いた以外は実施例 1 と同様の操作を行い、10. 5 g の架橋ポリアスパラギン酸系樹脂を得た。得られた吸水性樹脂の吸水量は蒸留水に対して 61 倍、生理食塩水に対して 25 倍であった。また、W10/W60 × 100 = 95. 2 % であった。

【0038】比較例 1

2. 78 g (0. 015 mol) の Lys·HC1 を 1. 5 g の蒸留水に溶解し、24. 5 wt% NaOH 水溶液 4. 08 g (0. 025 mol) を添加し中和した。該溶液を、9. 71 g (0. 1 mol) の PSI を 38. 8 g の DMF に溶解した溶液に対して 0. 5 hr かけて滴下装入した。装入の途中で粘度が著しく上昇し、装入後、反応液全体がゲル化し、攪拌不能となったため、その後は無攪拌で 25°C/30 hr 熟成した。得られたゲルに対し 100 g のメタノールを加え、ゲルをほぐそうと試みたが、攪拌が困難であったため、ゲル全体がほぐれるのに 20 hr 程度を要した。得られた沈殿を濾過、洗浄して架橋ポリコハク酸イミドの湿体を得た。得られた湿体を 90 g の水および 120 g のメタノールに懸濁し、24. 5 wt% NaOH 水溶液 13. 1 g を 25~35°C、pH = 9~11 の条件で滴下装入し、加水分解を行った。沈殿の粒子径が大きいため反応が遅く、加水分解に 6 hr 程度を要した。その後、9% 塩酸を添加して pH = 7. 5 に調整し、得られた沈殿をデカンテーションにより取り出し、水 20 g を加えてスラリーとした。得られたスラリーを 200 g のメタノールに排出して再沈殿させ、濾過、洗浄、乾燥して架橋ポリアスパラギン酸系樹脂 8. 8 g を得た。得られた吸水性樹脂の吸水量は蒸留水に対して 400 倍、生理食塩水に

対して 53 倍であった。また、W10/W60 × 100 = 60. 7 % であった。

【0039】比較例 2

重量平均分子量 9. 6 万の PSI 9. 71 g を 38. 8 g の DMF に溶解した溶液に対して、1. 74 g (0. 015 mol) のヘキサメチレンジアミンを装入した。5 min 後に反応マス全体がゲル化した。得られたゲルを一夜放置した結果、ゲルから DMF がしみ出てきたのでゲルを分離し、メタノールで洗浄、乾燥して架橋ポリコハク酸イミドを得た。得られたポリマーを粉碎器で粉碎した後、水 90 g およびメタノール 120 g に懸濁し、24. 5 wt% NaOH 水溶液を滴下装入し、pH = 9~11 に調整しながら加水分解を行った。反応完結まで 50 hr を要した。得られた加水分解マスを 500 g のメタノールに排出して再沈殿し、濾過、洗浄、乾燥して架橋ポリアスパラギン酸系樹脂 3. 5 g を得た。得られた吸水性樹脂の吸水量は蒸留水に対して 22 倍、生理食塩水に対して 10 倍であった。また、W10/W60 × 100 = 78. 6 % であった。

【0040】比較例 3

3. 50 g (0. 015 mol) のリジンメチルエステル・2 塩酸塩を 100 g の DMF に懸濁し、等量のトリエチルアミンで中和した。該溶液を、重量平均分子量 9. 6 万の PSI 9. 71 g (0. 10 mol) を 38. 8 g の DMF に溶解した溶液に対して滴下装入し、1 hr 攪拌した。その後、3. 03 g (0. 030 mol) のトリエチルアミンを添加して 25°C で 40 hr 架橋反応させた。反応液をエタノール 300 g に排出して再沈殿させ、濾過、洗浄して架橋ポリコハク酸イミドの湿体を得た。得られた湿体を水 2000 g に懸濁し、24. 5 wt% NaOH 水溶液を滴下装入し、pH = 9~11 に調整しながら加水分解を行った。得られた反応液 (流動性ゲル) をエタノール 5000 ml に排出して再沈殿させ、濾過、洗浄、乾燥して架橋ポリアスパラギン酸系樹脂 12. 8 g を得た。得られた吸水性樹脂の吸水量は蒸留水に対して 110 倍、生理食塩水に対して 30 倍であった。また、W10/W60 × 100 = 61. 2 % であった。

【0041】【実施例と比較例の比較・考察】比較例 1 においては、加水分解により誘導した架橋ポリアスパラギン酸系樹脂の吸水量は十分に高いものが得られたが、架橋反応液全体がゲル化する等、操作性が悪く、生産性が低下した。比較例 2 においては、架橋反応マス全体がゲル化し、非常に操作性が悪かった。さらに、加水分解により誘導した架橋ポリアスパラギン酸系樹脂はの実用性のない低い吸水量しか示さなかった。比較例 3 においては、高い生産性で架橋ポリコハク酸イミドを製造しようとした結果、加水分解により誘導した架橋ポリアスパラギン酸系樹脂の吸水量が低下してしまった。対照的に、実施例 1~6 では、いずれの場合でも、高い吸水量

と優れた吸水速度を有する架橋ポリアスパラギン酸系樹脂を、高い生産性で製造することができた。

【0042】

【発明の効果】 本発明の製造方法により、高い吸水能と

(生) 分解性を併有する架橋ポリアスパラギン酸系樹脂の前駆体等として有用なポリコハク酸イミドを、高い生産性、優れた操作性で製造することができる。